



REC'D 27 MAY 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 18 736.7

**Anmeldetag:** 25. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** ThyssenKrupp EnCoke GmbH,  
44789 Bochum/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser

**IPC:** C 02 F 3/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stempel

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

ANDREJEWSKI, HONKE & SOZIEN

PATENTANWÄLTE  
EUROPEAN PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS

Diplom-Physiker  
DR. WALTER ANDREJEWSKI (- I  
Diplom-Ingenieur  
DR.-ING. MANFRED HONKE  
Diplom-Physiker  
DR. KARL GERHARD MASCH  
Diplom-Ingenieur  
DR.-ING. RAINER ALBRECHT  
Diplom-Physiker  
DR. JÖRG NUNNENKAMP  
Diplom-Chemiker  
DR. MICHAEL ROHMANN  
Diplom-Physiker  
DR. ANDREAS VON DEM BORN

Anwaltsakte:

95 352/Be\*Ri

D 45127 Essen, Theaterplatz 3  
D 45002 Essen, P.O. Box 10 02 54

25. März 2003

Patentanmeldung

ThyssenKrupp EnCoke GmbH  
Christstraße 9  
44789 Bochum

Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser

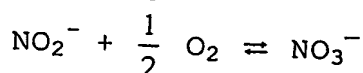
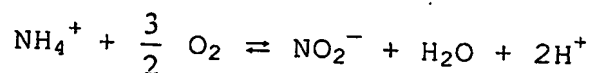
Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser, das mit Stickstoffverbindungen, wie z.B.  $\text{N}_4^+$ -,  $\text{NO}_2^-$ -,  $\text{NO}_3^-$ -Ionen sowie Cyaniden und Sulfiden belastet ist.

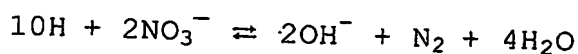
Im Stand der Technik wird die Reinigung dieser Kokereiabwasser in mehrstufigen Verfahren innerhalb großvolumiger Behälter durchgeführt. Im allgemeinen erfolgt zunächst eine Denitrifikation in Abwesenheit von Sauerstoff, bei der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen abgebaut werden. Anschließend wird ein Kohlenstoffabbau bzw. CSB-Abbau mit Hilfe aerober Bakterienstämme durchgeführt. Danach erfolgt eine Zwischenklärung, bei der mitgeschwemmte Biomasse abgetrennt wird. Es schließt sich eine Nitrifikation an, die im allgemeinen als Trägerbiologie ausgebildet ist. Zur Immobilisierung der Mikroorganismen werden Kunststoff-Füllkörper als Trägermaterial eingesetzt. Bei diesem Verfahrensschritt erfolgt eine Umwandlung von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen in  $\text{NO}_2^-$ - bzw.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen. Hieran schließt sich eine zweite Denitrifikationsstufe an, in der die  $\text{NO}_2^-$ - sowie  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zu elementarem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) umgewandelt werden. Es schließen sich eine Nachbelüftung zur Anreicherung des Belebtschlammes mit Sauerstoff sowie eine Nachklärung, in der der Belebtschlamm vom Abwasser getrennt wird, an.

Die bei der Nitrifikation und Denitrifikation ablaufenden chemischen Vorgänge können durch die im Folgenden angegebenen Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

Umwandlung von stickstoffhaltigen Verbindungen durch Nitrifikation:



Abbau von Nitraten durch Denitrifikation in Abwesenheit von Sauerstoff:



Als Wasserstoff-Donatoren bei der Denitrifikation können organische Kohlenstoffverbindungen dienen.

Ein großer Nachteil konventioneller biologischer Reinigungsverfahren besteht darin, dass ein gleichgerichteter Sauerstoff- und Substrattransport von außen in die Bakterienflocken hinein stattfindet. Die Nitrifikation läuft daher sauerstofflimitiert ab und ein Großteil der in den Bakterienflocken enthaltenen Nitrifikanten nimmt am Umsatz nicht teil. Dies ist als wesentlicher Grund dafür anzusehen, dass die konventionellen biologischen Reinigungsverfahren einen hohen Platzbedarf und damit einhergehend große Investitions- und Betriebskosten verursachen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von mit Stickstoffverbindungen, Cyaniden und Sulfiden belasteten Kokereiabwasser anzugeben, welches niedrige Investitions- und Betriebskosten erlaubt.

Gegenstand der Erfindung und Lösung der Aufgabe ist ein Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser, das mit Stickstoffverbindungen, Cyaniden und Sulfiden belastet ist,

5 wobei das Kokereiabwasser einen in einen Flüssigkeitskreislauf eingebundenen Reaktor durchströmt, der mindestens einen innenseitig von einem sauerstoffhaltigen Druckgas beaufschlagten gasdurchlässigen Membranschlauch enthält, und

10 wobei an der flüssigkeitsumströmten Außenseite des Membranschlauches ein Biofilm aufrechterhalten wird, in dessen aufgrund der Gasdurchlässigkeit des Membranschlauches sauerstoffreichen Innenbereich eine selektive Nitrifikation von im Abwasser enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen zu Nitraten stattfindet und gleichzeitig in einem sauerstoffarmen Außenbereich des Biofilms eine Denitrifikation von Nitraten zu elementarem Stickstoff erfolgt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt einen wirksamen Abbau stickstoffhaltiger Verunreinigungen. Die Verwendung des beschriebenen Reaktors gewährleistet sehr hohe Nitrifikationsraten bei gleichzeitig sehr hohen Denitrifikationsraten. Aufgrund des gasdurchlässigen Membranschlauches ist eine voneinander unabhängige Substrat- und Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen des Biofilms möglich. Während an der Außenseite des Biofilms ein sauerstoffarmes Milieu vorliegt, welches sehr hohe Denitrifikationsraten in diesem Bereich erlaubt, sind in den direkt an die Oberfläche des Membranschlauches angrenzenden Bereichen des

25

30

- Biofilms aufgrund des dort herrschenden reichlichen Angebotes an Sauerstoff sehr gute Nitrifikationsraten erzielbar. Die bei konventionellen biologischen Reinigungsverfahren erforderlichen separaten Nitrifikations- und Denitrifikationsstufen können beim erfindungsgemäßen Verfahren zu einem einzigen Verfahrensschritt zusammengefasst werden. Dadurch können der apparative Aufwand, der Platzbedarf sowie die Investitions- und Betriebskosten gegenüber dem konventionellen Verfahren deutlich reduziert werden. Die kompakte Bauweise erlaubt einen produktionsintegrierten Einsatz bei deutlich höheren Konzentrationen als im Endabwasser, wodurch die Reinigung des Abwassers erheblich erleichtert wird.
- 15 Der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reaktor mit gasdurchlässigem Membranschlauch ist an sich bekannt. Bislang wurde ein solcher Reaktor jedoch lediglich zu Versuchszwecken mit synthetischen Abwassern und organisch belasteten Abwassern aus Schlachthöfen eingesetzt. Über-
- 20 raschenderweise ist der Reaktor jedoch auch für die Reinigung von Kokereiabwasser geeignet, das im Vergleich zu vorbekannten Anwendungen mit Cyaniden und Sulfiden belastet ist. Der an der Oberfläche des Membranschlauches anhaftende Biofilm entsteht, wenn sich Mikroorganismen an Grenzflächen
- 25 anlagern und dort wachsen. Der Biofilm kann hierbei entweder aus im Abwasser enthaltenen Stoffen und/oder aus dem Abwasser zugesetzten Bioschlämmen entstehen. Als Membranschläuche werden vorzugsweise porenfreie Schläuche, z.B. Silikonmembranschläuche, eingesetzt. Besonders bewährt hat
- 30 in diesem Zusammenhang ein Polyestergarn, welches mit Silicium beschichtet ist. Als sauerstoffhaltiges Druckgas

kommt elementarer Sauerstoff ( $O_2$ ), aber auch Kohlendioxid ( $CO_2$ ) in Frage.

Vorzugsweise sind innerhalb des Flüssigkeitskreislaufes  
5 mehrere Reaktoren in Reihe geschaltet, die von dem Flüssigkeitsstrom nacheinander durchströmt werden. Entsprechend können im Strömungsraum eines Reaktors auch mehrere, von einem sauerstoffhaltigen Druckgas beaufschlagte Membranschläuche in Strömungsrichtung hintereinander angeordnet  
10 werden. Die Dicke des Biofilms wird über die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Reaktor reguliert. Dies verhindert ein zu starkes Wachstum der Denitrifikations-schicht, die mit einem Verblocken des Reaktors einhergehen kann. Ab einer Dicke von 100 bis 200  $\mu m$  nehmen Biofilme  
15 nicht mehr am Stoffumsatz teil. Daher muss die Bildung von zu dicken Biofilmen verhindert werden. Durch die Einstellung einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit werden Biofilmbereiche mit großer Dicke abgesichert und die Bildung von zu großen Filmdicken verhindert. Anhand einer kontinuierlichen Überwachung von Analysen-Messdaten innerhalb  
20 des Flüssigkeitskreislaufes kann festgestellt werden, ob eine für die biologische Reinigung optimale Strömungsgeschwindigkeit vorliegt.

25 Vorzugsweise wird der dem Membranschlauch zugeführte Druckgasstrom mit Hilfe von im Flüssigkeitskreislauf gemessenen Analysewerten des Abwassers reguliert. Dies erlaubt sehr hohe Denitrifikationsraten an der Außenseite des Biofilms bei gleichzeitig sehr hohen Nitrifikationsraten im an den  
30 Membranschlauch angrenzenden Innenbereich des Biofilms. Als Messdaten eignen sich beispielsweise der  $O_2$ -,  $NH_4^{+}$ -,  $NO_3^{-}$ -,

$\text{NO}_2^-$ -,  $\text{CO}_2$ -sowie  $\text{N}_2$ -Gehalt im Flüssigkeitskreislauf. Die gezielte Regulierung des zugeführten Druckgasstromes erlaubt eine präzise Steuerung und/oder Regulierung der ablaufenden Denitrifikations- und Nitrifikationsvorgänge.

5

Vor Entnahme eines gereinigten Teilstromes aus dem Flüssigkeitskreislauf wird dieser Teilstrom vorzugsweise mit Hilfe einer in den Flüssigkeitskreislauf eingebundenen Kläreinrichtung von Biofilmtteilchen befreit. Dadurch wird verhindert, dass das die Reinigungsanlage verlassende gereinigte Abwasser mit Schlamm verunreinigt ist. Als Kläreinrichtung kommt sowohl ein Nachklärbecken in Frage, innerhalb dessen eine Sedimentation der Biofilmtteilchen erfolgt, oder aber auch eine Zentrifuge. Eine Zufuhr von ungereinigtem Kokereiabwasser in den Flüssigkeitskreislauf wird vorzugsweise mit Hilfe von Analysewerten des gereinigten Abwassers reguliert oder gesteuert. Dies erlaubt ein sicheres Einhalten von Grenzwerten bei gleichzeitig stabilem Verhalten im Reaktor. Als Analysewerte kommen wiederum beispielsweise der Gehalt von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{N}_2$  im Flüssigkeitskreislauf in Frage. Hiermit ist eine gezielte Einstellung der Verweilzeit des Abwassers im Flüssigkeitskreislauf möglich.

25 Das ungereinigte Kokereiabwasser kann vor der Einleitung in den Flüssigkeitskreislauf durch eine chemische Fällungsstufe geführt werden. Diese vorgeschaltete erste Reinigungsstufe entlastet das biologische Reinigungsverfahren. Durch die Zugabe von beispielsweise  $\text{FeCl}_3$  werden in der chemischen Fällungsstufe bereits ein Teil der Stickstoffverbindungen aus dem Abwasser entfernt.

30



Die Temperatur des Abwassers im Reaktor wird vorzugsweise über einen Wärmetauscher eingestellt. Hierdurch kann eine gleichmäßig optimale Temperatur für die Mikroorganismen gewährleistet werden. Der Wärmetauscher ist hierbei in den Flüssigkeitskreislauf des zu reinigenden Abwassers eingebunden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung ausführlich erläutert. Es zeigen schematisch:

- Fig. 1 ein Verfahrenfließbild des erfindungsgemäßen biologischen Reinigungsverfahrens, und
- Fig. 2 einen Querschnitt durch einen von Druckgas beaufschlagten, gasdurchlässigen Membranschlauch in einem erfindungsgemäß eingesetzten Reaktor.

Die Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau des erfindungsgemäßen biologischen Verfahrens zur Reinigung von mit Stickstoffverbindungen, Cyaniden und Sulfiden belastetem Kokereiabwasser. Das zu reinigende Kokereiabwasser wird aus einer Vorlage 1 in einen Flüssigkeitskreislauf 2 eingespeist, in den ein vom Kokereiabwasser durchströmter Reaktor 3 eingebunden ist. Der Reaktor 3 enthält mehrere innenseitig von einem sauerstoffhaltigen Druckgas 4 beaufschlagte gasdurchlässige Membranschläuche 5. Im Ausführungsbeispiel wird als sauerstoffhaltiges Druckgas 4 elementarer Sauerstoff eingesetzt. An der flüssigkeitsüberströmten Außenseite der Membranschläuche 5 wird ein Biofilm 6 aufrechterhalten. Aufgrund der Gasdurchlässigkeit des

Membranschlauches 5 findet im sauerstoffreichen Innenbereich 7 des Biofilms 6 eine selektive Nitrifikation vom im Abwasser enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen zu Nitraten statt. Gleichzeitig erfolgt in einem sauerstoffarmen Außenbereich 8 des Biofilms 6 eine Denitrifikation von Nitraten zu elementarem Stickstoff. Dies wird besonders in der Fig. 2 deutlich, die einen Querschnitt durch den vom Biofilm 6 ummantelten gasdurchlässigen Membranschlauch 5 darstellt. Während in dem an die Oberfläche des Membranschlauches 5 unmittelbar angrenzenden Bereich 7 des Biofilms 6 ein reichliches Sauerstoffangebot vorliegt, welches dort für sehr hohe Nitrifikationsraten sorgt, liegt an der Außenseite 8 des Biofilms 6 eine sehr niedrige Sauerstoffkonzentration vor, die ihrerseits in diesem Bereich 8 sehr hohe Denitrifikationsraten ermöglicht. Aufgrund der Entkopplung von Substrat- und Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen des Biofilms 6 können auf engstem Raum sowohl Nitrifikations- als auch Denitrifikationsprozesse mit sehr hohen Raten stattfinden. Gegenüber konventionellen biologischen Reinigungsverfahren, bei denen die Nitrifikation und die Denitrifikation in zwei voneinander getrennten Behältern nacheinander durchgeführt werden müssen, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch einen sehr geringen apparativen Aufwand, einen geringen Platzbedarf und gleichzeitig geringe Investitions- und Betriebskosten aus.

Der im Ausführungsbeispiel eingesetzte Membranschlauch 5 besteht aus einem mit Silicium beschichteten Polyestergarn. Der Außendurchmesser des Membranschlauches beträgt 3 mm bei einer Wandstärke von 0,5 mm. Die spezifische Oberfläche des Schlauches beträgt zwischen 20 und 200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Der an dem

Membranschlauch 5 anhaftende Biofilm 6 entsteht aus im Abwasser enthaltenen Stoffen und/oder aus dem Abwasser zugesetzten Bioschlamm. Hierbei lagern sich Mikroorganismen an der Oberfläche des Membranschlauches an und wachsen dort.

Die Dicke des Biofilms 6 wird mit Hilfe einer Pumpe 9 über die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Reaktor 3 reguliert. Hierdurch wird ein zu starkes Wachstum der Denitrifikationsschicht 8 verhindert, die zu einem Verblocken des Reaktors 3 führen kann. Ab einer Dicke vom 100 bis 200 µm nehmen Biofilme nicht mehr am Stoffumsatz teil. Die mit Hilfe der Pumpe 9 eingestellte Strömung schert Bereiche großer Dicke ab und verhindert damit zu große Biofilmdicken.

Der dem Membranschlauch 5 zugeführte Druckgasstrom 4 wird mit Hilfe von im Flüssigkeitskreislauf 2 gemessenen Analysewerten des Abwassers reguliert. Hierdurch können gezielt gleichzeitig sehr hohe Denitrifikationsraten an der Außenseite 9 des Biofilms 6 und sehr hohe Nitrifikationsraten im Innenbereich 7 des Biofilms 6 eingestellt werden. Die Analysewerte werden über Messinstrumente 10 fortlaufend überwacht. Vor Entnahme eines gereinigten Teilstromes 11 aus dem Flüssigkeitskreislauf 2 wird dieser Teilstrom 11 mit Hilfe eines in den Flüssigkeitskreislauf 2 eingebundenen Nachklärbeckens 12 von Biofilmteilchen befreit. Dadurch wird ein Mitriß von Bioschlamm im gereinigten Abwasser verhindert. Eine Zufuhr von ungereinigtem Kokereiabwasser aus der Vorlage 1 in den Flüssigkeitskreislauf 2 wird mit Hilfe von Analysewerten des gereinigten Abwassers

reguliert oder gesteuert. Dies erlaubt ein sicheres Einhalten von Grenzwerten bei gleichzeitig stabiler Betriebsweise innerhalb des Reaktors 3. Durch die sich dabei einstellende Verdünnung lassen sich auch problematische Bestandteile, z.B. Cyanide und Sulfide, beherrschen. In den Flüssigkeitskreislauf 2 ist auch ein Wärmetauscher 13 eingebunden, um die Temperatur des Abwassers im Reaktor 3 einstellen zu können. Hierdurch kann eine stets optimale Temperatur für die Mikroorganismen des Biofilms 6 sicher gewährleistet werden. Die Temperatur wird mit Hilfe einer entsprechenden Messvorrichtung 14 überwacht. Ferner ist eine pH-Wert-Regelung 15 vorgesehen, um die Konzentration von  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen im Flüssigkeitskreislauf 2 einstellen zu können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser, das mit Stickstoffverbindungen, Cyaniden und Sulfiden belastet ist,

5

wobei das Kokereiabwasser einen in einen Flüssigkeitskreislauf (2) eingebundenen Reaktor (3) durchströmt, der mindestens einen innenseitig von einem sauerstoffhaltigen Druckgas (4) beaufschlagten gasdurchlässigen Membranschlauch (5) enthält, und

10

wobei an der flüssigkeitsumströmten Außenseite des Membranschlauches (5) ein Biofilm (6) aufrechterhalten wird, in dessen aufgrund der Gasdurchlässigkeit des Membranschlauches (5) sauerstoffreichen Innenbereich (7) eine selektive Nitrifikation von im Abwasser enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen zu Nitraten stattfindet und gleichzeitig in einem sauerstoffarmen Außenbereich (8) des Biofilms (6) eine Denitrifikation von Nitraten zu elementarem Stickstoff erfolgt.

15

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei innerhalb des Flüssigkeitskreislaufes (2) mehrere Reaktoren (3) in Reihe geschaltet und von dem Flüssigkeitsstrom nacheinander durchströmt werden.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Dicke des Biofilms (6) über die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Reaktor (3) reguliert wird.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Membranschlauch (5) zugeführte Druckgasstrom (4) mit Hilfe von im Flüssigkeitskreislauf (2) gemessenen Analysenwerten des Abwassers reguliert wird.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass vor Entnahme eines gereinigten Teilstromes (11) aus dem Flüssigkeitskreislauf (2) dieser Teilstrom (11) mit Hilfe einer in den Flüssigkeitskreislauf (2) eingebundenen Kläreinrichtung (12) von Biofilmteilchen befreit wird.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zufuhr von ungereinigtem Kokereiabwasser in den Flüssigkeitskreislauf (2) mit Hilfe von Analysewerten des gereinigten Abwassers reguliert oder gesteuert wird.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das ungereinigte Kokereiabwasser vor der Einleitung in den Flüssigkeitskreislauf (2) durch eine chemische Fällungsstufe geführt wird.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Abwassers im Reaktor (3) über einen Wärmetauscher (13) eingestellt wird.
- 25

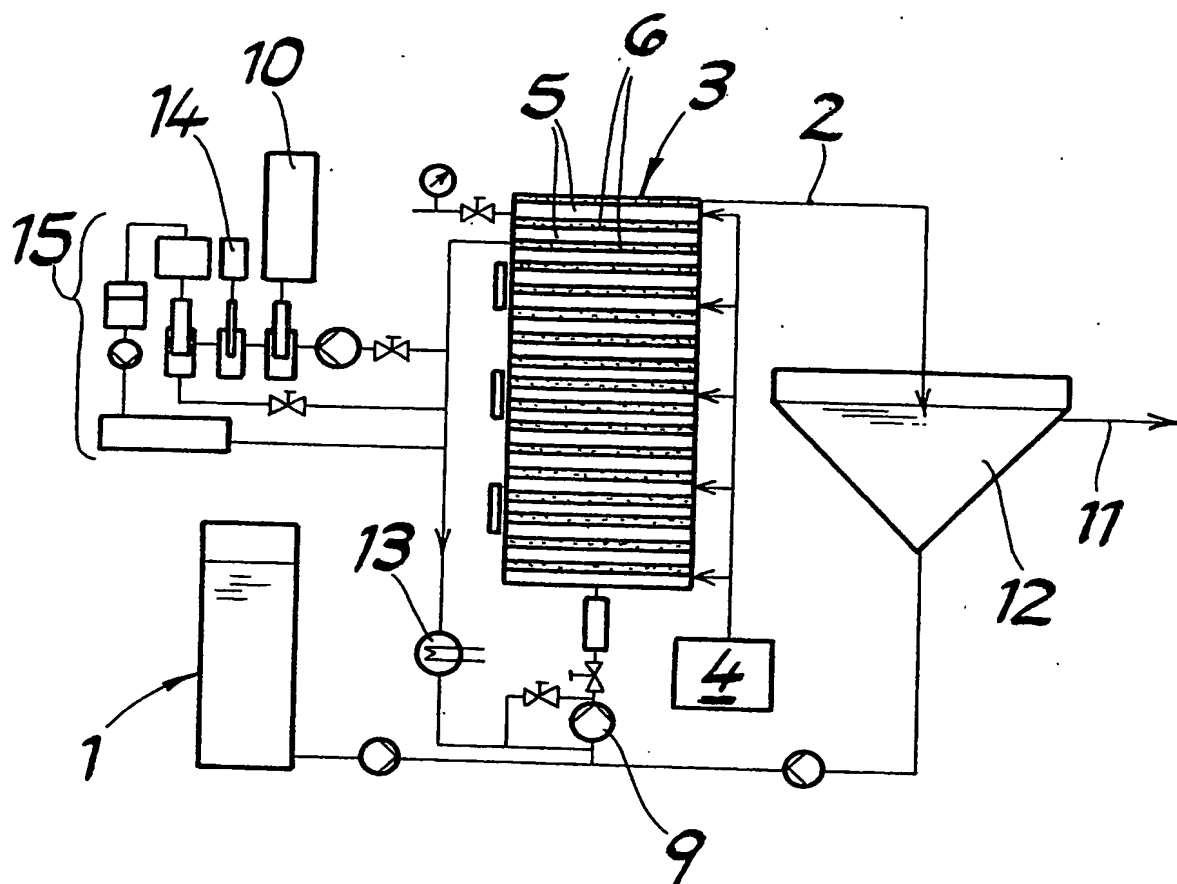
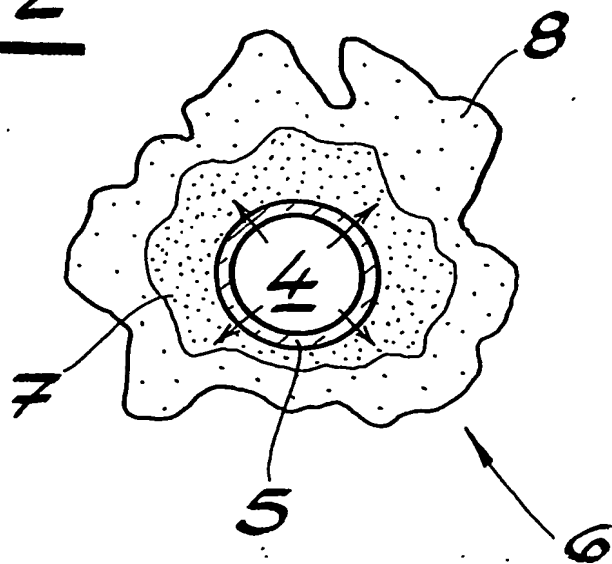


Fig. 1

Fig. 2



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kokereiabwasser, das mit Stickstoffverbindungen, Cyaniden  
5 und Sulfiden belastet ist. Erfindungsgemäß durchströmt das Kokereiabwasser einen in einen Flüssigkeitskreislauf (2) eingebundenen Reaktor (3), der mindestens einen innenseitig von einem sauerstoffhaltigen Druckgas (4) beaufschlagten gasdurchlässigen Membranschlauch (5) enthält. An der flüs-  
10 sigkeitsumströmten Außenseite des Membranschlauches (5) wird ein Biofilm (6) aufrechterhalten, in dessen aufgrund der Gasdurchlässigkeit des Membranschlauches (5) sauerstoffreichen Innenbereich (7) eine selektive Nitrifikation von im Abwasser enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen  
15 zu Nitraten stattfindet und gleichzeitig in einem sauerstoffarmen Außenbereich (8) des Biofilms (6) eine Denitrifikation von Nitraten zu elementarem Stickstoff erfolgt.

(Zu veröffentlichen mit Fig. 1)



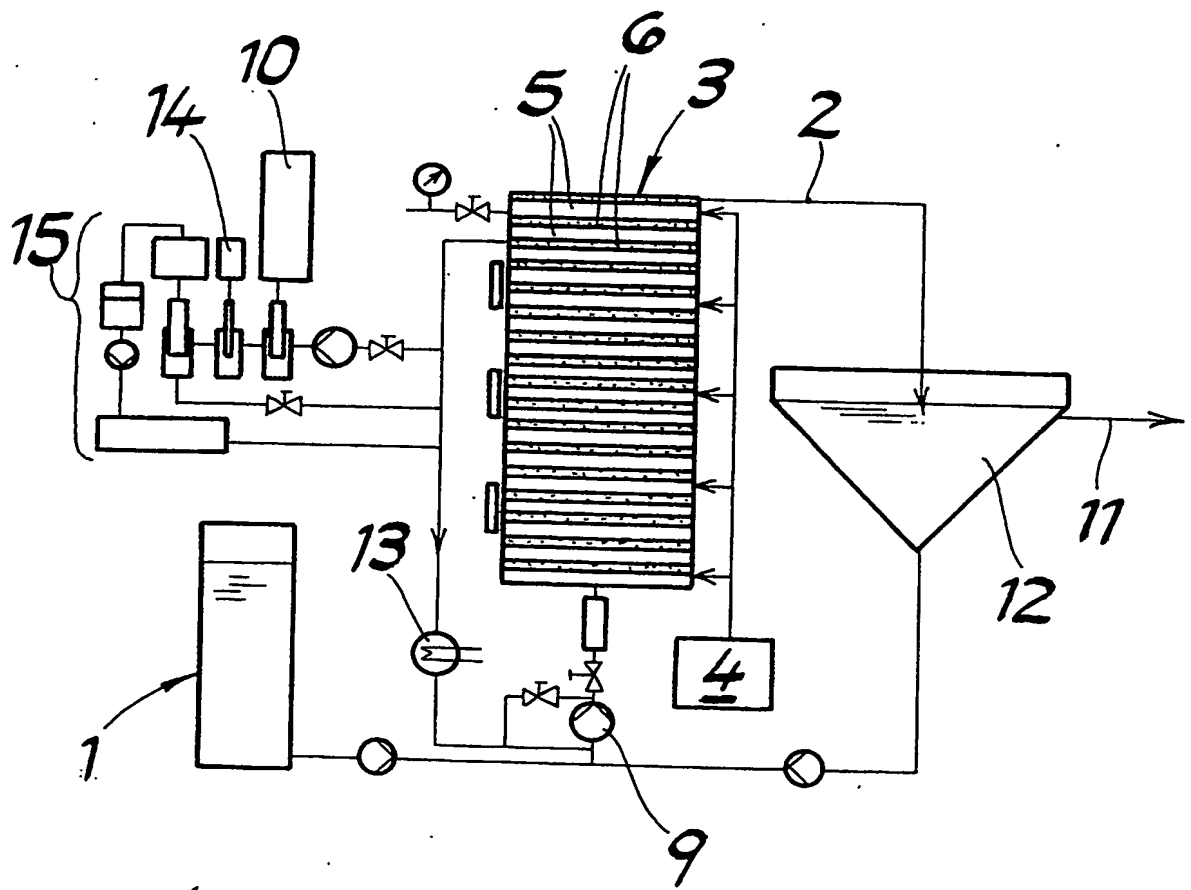


Fig. 1